

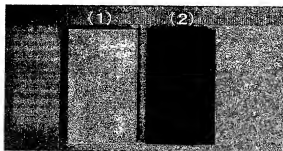
(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 2 月 1 日 (01.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/013184 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 4/10 (2006.01) C03C 17/245 (2006.01)
C23C 4/18 (2006.01) C03C 17/36 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014356
- (22) 国際出願日: 2005 年 7 月 29 日 (29.07.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トーカロ株式会社 (TOCALO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6580013 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原田 良夫 (HARADA, Yoshio) [JP/JP]; 〒6740057 兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番18号 Hyogo (JP). 寺谷 武馬
- (74) 代理人: 小川 順三, 外 (OGAWA, Junzo et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

[続表有]

(54) Title: Y_2O_3 THERMAL SPRAYED FILM COATED MEMBER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME(54) 発明の名称: Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材およびその製造方法(1) 従来技術による白色 Y_2O_3 溶射皮膜(2) 本発明の技術による黒色 Y_2O_3 溶射皮膜(1) WHITE Y_2O_3 THERMAL SPRAYED FILM FORMED BY CONVENTIONAL TECHNIQUE(2) BLACK Y_2O_3 THERMAL SPRAYED FILM FORMED BY TECHNIQUE ACCORDING TO PRESENT INVENTION

(57) Abstract: This invention provides a member comprising a Y_2O_3 black thermal sprayed film formed on a surface of a base material, and a member comprising a Y_2O_3 black thermal sprayed film coated on a surface of a base material through an undercoat or an intermediate layer. This film has good thermal properties and good damage resistance by virtue of increased hardness. The Y_2O_3 black thermal sprayed film is formed by subjecting a white Y_2O_3 powder material to plasma spraying in a substantially oxygen-free inert gas atmosphere, or by forming a white thermal sprayed film of Y_2O_3 , then exposing this film to an electron beam or a laser beam to heat melt at least a part of the white film, thereby smoothing the film surface and, at the same time, blackening the film.

(57) 要約: 基材表面に、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を形成すること、基材の表面に、アンダーコートや中間層を介して、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を被覆してなる部材である。この皮膜は、熱特性がよく、高硬度化による耐損傷性能が良好である。前記 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、白色の Y_2O_3 粉末材料を実質的に酸素を含まない不活性ガス

[続表有]



WO 2007/013184 A1



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

雰囲気中でプラズマ溶射するか、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜を形成した後、この皮膜を電子ビーム照射またはレーザービーム照射することによって、白色皮膜の少なくとも一部を加熱熔融させることによって皮膜表面を平滑化するとともに黒色化することによって製造する。

明 細 書

Y₂O₃溶射皮膜被覆部材およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、熱放射性や耐損傷性などの特性に優れたY₂O₃溶射皮膜被覆部材とその製造方法に関するものである。

背景技術

- 10 溶射法は、金属やセラミックス、サーメットなどの粉末を、プラズマや燃焼炎によって溶融しつつ、飛行させ、被溶射体（基材）の表面に吹き付けることによって、該基材の表面に皮膜を形成する技術であり、多くの産業分野において広く採用されている表面処理技術の一つである。ただし、溶融状態の微粒子を積層することによって得られる溶射皮膜は、その皮膜を構成する粒子どうしの結合力の
- 15 強弱や結合しない粒子の有無の量、また、未溶融粒子の存在などによって、皮膜の機械的強度や耐食性に大きな差が生じることが知られている。このため、従来の溶射技術開発の目標は、高温の熱源、例えば、プラズマを熱源とする溶射粒子の完全溶融の実現を目指す装置や高速の燃焼炎を用いて、溶射粒子に大きな運動エネルギーを与え、被溶射体の表面に強い衝突エネルギーを発生させることによ
- 20 って、粒子間結合力を高めるとともに気孔率を小さくし、さらに皮膜と基材との接合力を向上させるものであった。

例えば、特開平1-139749号公報では、50～200hPaのアルゴン雰囲気中でプラズマ溶射する方法の採用によって、粒子間結合力を向上させたり、気孔発生原因の一つである金属粒子表面に生成する酸化膜を低減させる方法を提案している。

近年、溶射皮膜の特性は、上記のような提案によって向上してきた。しかし、同一の溶射材料を用いて形成する皮膜の色について検討したことはあまりない。

しかしながら、セラミック溶射皮膜は、その色を観察すると、溶射材料としての酸化クロム (Cr_2O_3) 粉末は、黒色に近い濃緑色であるが、これをプラズマ溶射した場合、黒色の皮膜となる。一方、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末は白であり、これをプラズマ溶射して得られる皮膜もまた白である。ただし、酸化チタン (TiO_2) 粉末は白色系であるが、これをプラズマ溶射すると黒色系の皮膜になる。このように、溶射皮膜の色が変化する原因は、溶射熱源中において、例えば、 TiO_2 を構成する酸素の一部が消失して、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ で示される酸化物となるためではないかと考えられている (特開 2000-054802 号公報参照)。

以上、説明したように、酸化物系セラミックス溶射皮膜の色は、一部の酸化物を除き、溶射用粉末材料自体の色がそのまま皮膜の色として再現されるのが普通である。例えば、酸化イットリウム (Y_2O_3) は、通常、 Al_2O_3 と同じように、粉末材料の状態はもとより、この粉末材料を溶射して得られる溶射皮膜もまた白色系である。 Y_2O_3 は、たとえこれをプラズマ熱源中で溶射しても、 Y_2O_3 粒子を構成する Y と O (酸素) の結合状態に変化はないと考えられる。それは、金属元素としての Al や Y は、ともに酸素との化学親和力が極めて強く、高温のプラズマ環境中においても酸素を消失することなく、溶射皮膜となった後でも、粉末材料時の Al_2O_3 、 Y_2O_3 の特性をそのまま維持しているためと考えられるからである。

上記 Y_2O_3 溶射皮膜は、耐熱性や耐高温酸化性、耐食性に優れるとともに、半導体製造装置やその加工工程で使用されるプラズマエッチング雰囲気中であっても、卓越した抵抗性 (耐プラズマエロージョン性) を発揮することから、多くの産業分野で使用されているセラミック皮膜である (特開平 6-196421 号公報、特開平 10-004083 号公報、特開平 10-163180 号公報、特開平 10-547744 号公報、特開 2001-164354 号公報)。

一般に使用されている上記 Y_2O_3 溶射皮膜は、そのすべてが白色系であり、それなりの効果が認められているが、 Y_2O_3 溶射皮膜の特性を変化させることなく、この皮膜の色を変化させたものについての提案はない。

次に、基材の表面を改質する技術としては、上記の溶射皮膜を被覆形成するも

の他、電子ビーム照射やレーザービーム照射を利用する技術がある。例えば、電子ビーム照射に関しては、特開昭和61-104062号公報において、金属皮膜に電子ビームを照射してこの皮膜を溶融して気孔を消滅させる技術、また、特開平9-316624号公報には、炭化物サーメット皮膜や金属皮膜に対して電子ビームを照射して、皮膜の性能を向上させる技術などが知られている。

しかし、これらの先行技術は、何れも炭化物サーメットの皮膜や金属皮膜を対象とし、これらの皮膜気孔の消滅や密着性の向上を目的とした技術である。しかも、これらの技術は、本発明が対象としているようなセラミックス、特に Y_2O_3 溶射皮膜の色彩を調整する技術ではない。

さらに、これらの技術は、特開平9-316624号公報の[0011]段落に説明があるように、溶射材料を電子ビーム処理で行うには、電気伝導性皮膜が必要であるとの固定した観念があったことに起因しているものと考えられる。一方、溶射皮膜に対してレーザービームを照射する技術に関しては、特開平9-327779号公報、特開平10-202782号公報などに開示がある。ただし、これらの技術は、金属皮膜や炭化物サーメットなどのセラミック皮膜を対象としたものが多い。しかし、これらの技術は、下地がセラミック皮膜の場合であったとしても、その処理の目的は、皮膜の気孔を消滅させることや皮膜の溶融後冷却過程において皮膜が収縮する現象を利用して、縦割れの発生を促進させることにあり、対象とするセラミック皮膜は ZrO_2 系である。

発明の開示

本発明の目的は、従来技術が抱えている上述した問題を解決することにある。即ち、本発明は、白色の Y_2O_3 溶射皮膜に代えて、基材表面に、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を形成する技術を提案する。

それは、もし Y_2O_3 溶射皮膜の黒色化が可能になれば、この皮膜を形成した製品は、表面研削のような機械的加工を行ったとしても、常に所定の黒い光沢を維持することができ、商品価値を上げることができる。もし、機械研削によって、

- 黒色の皮膜が除去され、新しい表面の黒色が不十分な場合は、これを再黒色化することも可能である。しかも、黒色系の皮膜は、白色系の皮膜に比較して汚れが目立ちにくく、半導体加工装置部材に適用すれば皮膜被覆部材の洗浄回数を低減できるので、生産性の低下を招くことない。また、黒色系皮膜は、熱吸収能力や
- 5 遠赤外線放射能力に優れ、放熱や受熱などの熱交換特性の向上と耐環境性に優れると考えられる。

このように本願発明では、基材表面に Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を形成することによって、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜では解決できない、次のような技術的課題を解決することができる。

- 10 (1) 本発明は、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜を、この皮膜が有している特性を阻害することなく、黒色化したものであるから、白色皮膜と同じような用途に使用することができる。

(2) 本発明は、 Y_2O_3 の溶射皮膜が黒色になるため、皮膜製品の汚れが目立ち難くなり、必要以上に洗浄を繰返す必要がなくなる。

- 15 (3) 本発明は、 Y_2O_3 溶射皮膜皮膜が黒色を示すため、この皮膜を放熱面や受熱面に形成した場合、熱放射率や受熱効率を向上させることにより、装置全体の性能が向上し、環境の影響を抑えるのに有効である。

(4) 本発明は、黒色化した Y_2O_3 の溶射皮膜にすることにより、白色皮膜に比較して硬度が高くなるため、耐摩耗性の向上にも寄与することができる。

- 20 即ち、本発明は、 Y_2O_3 溶射皮膜の色を変えることによって、上述した諸特性(1)～(4)を付与するために、基材の表面に形成する溶射皮膜として、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を形成することにしたのである。本発明の特徴要件は、下記のとおりである。

- (1) 基材の表面が、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜によって被覆されていることを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。
- 25

(2) Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の下に、金属皮膜からなるアンダーコートが設けられていること特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。

(3) 金属皮膜からなるアンダーコートとトップコートとして形成される Y_2O_3 の黑色溶射皮膜との間に、中間層を設けてなることを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。

(4) 上記アンダーコートは、Ni およびその合金、Wおよびその合金、Mo およびその合金、Ti およびその合金、Al およびその合金、Mg 合金のうちから選ばれた
5 いずれか1種以上の金属もしくはその合金を 50~500 μm の厚さに形成した金属皮膜であることを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。

(5) 上記中間層は、 Al_2O_3 もしくはこの Al_2O_3 と Y_2O_3 との複酸化物、固溶体または混合物の皮膜にて形成されていることを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。

(6) 上記 Y_2O_3 の黑色溶射皮膜は、 Y_2O_3 の溶射皮膜の表面に、30 μm 未満の厚
10 さで Y_2O_3 再溶融層と黒色化した Y_2O_3 層が形成されたものであることを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。

(7) 上記 Y_2O_3 の黑色溶射皮膜は、この溶射皮膜を構成している各 Y_2O_3 粒子の外周部もしくは粒子の内部までが黒色に変化した Y_2O_3 粒子が、膜厚 50~2000 μ
15 m程度の厚さになるように堆積した層によって構成されていることを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。

上記の黒・白 Y_2O_3 溶射皮膜または黒色化した Y_2O_3 溶射皮膜は、下記に述べるような方法によって製造することができる。

(1) 基材の表面に、直接または該基材の表面に施されたアンダーコートの上に、
20 白色の Y_2O_3 粉末材料を、実質的に酸素を含まない不活性ガス雰囲気中でプラズマ溶射することにより、 Y_2O_3 の黑色溶射皮膜を形成することを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

(2) 基材の表面に、まず、白色の Y_2O_3 粉末材料を溶射して、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜を形成し、その後、レーザビーム照射することによって、前記 Y_2O_3 の白色
25 溶射皮膜の表面に黒色化した Y_2O_3 層を形成することを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

(3) 基材の表面に、直接または該基材の表面に施されたアンダーコートの上に

まず、白色の Y_2O_3 粉末材料を溶射して、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜を形成し、その後、減圧下または減圧下の不活性ガス雰囲気中で電子ビーム照射することによって、前記 Y_2O_3 の白色溶射皮膜の表面に黒色化した Y_2O_3 層を形成することを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

- 5 (4) Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の下に、金属皮膜からなるアンダーコートが設けられていることを特徴とする溶射皮膜被覆部材の製造方法。

(5) 金属皮膜からなるアンダーコートとトップコートとして形成される Y_2O_3 の黒色溶射皮膜との間に、中間層を設けてなることを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

- 10 (6) 前記不活性ガス雰囲気は、50～600 hPaの減圧雰囲気であることを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

(7) 前記不活性ガス雰囲気は、大気プラズマ溶射の熱源の周囲を Ar 、 N_2 などのガスによって空気が熱源中へ混入しない環境を含む Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

- 15 (8) 上記中間層は、 Al_2O_3 もしくは Al_2O_3 と Y_2O_3 との複酸化物、固溶体または混合物の皮膜にて形成されていることを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

(9) 上記 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、 Y_2O_3 の溶射皮膜の表面に、30 μm 未満の厚さで Y_2O_3 再溶融層と黒色化した Y_2O_3 層が形成されたものであることを特徴とす

- 20 る Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

(10) 上記 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、この溶射皮膜を構成している各 Y_2O_3 粒子の外周部もしくは粒子の内部までが黒色に変化した Y_2O_3 が、膜厚 50～2000 μm 程度の厚さになるように堆積した層によって構成されていることを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

- 25 上述したように、本発明に特有の構成である Y_2O_3 の黒色化した溶射皮膜は、基本的に従来の Y_2O_3 の白色溶射皮膜が有する諸特性をそのまま具えるものである。従って、この溶射皮膜の主要な用途であるハロゲンまたはハロゲン化合物を

含む雰囲気中でのプラズマ処理のような半導体の微細加工環境下においても白色 Y_2O_3 溶射皮膜と全く同等またはそれ以上の性能を示すものである。しかも、伝熱面や受熱面に Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を形成すると、白色 Y_2O_3 溶射皮膜に比較すると、少なくとも熱放射および受熱効率ともに優れた特性を発揮して、プラズマ

- 5 エッチング処理などの作業効率を一段と向上させる。

また、表面が黒色の皮膜（層）であるため、取扱い過程や置かれた環境中で発生する有色のパーティクル類の付着に伴う汚染が目立ち難く、必要以上に繰返されている現行の洗浄回数を軽減できる。従って、黒色化皮膜を有する装置は、保守、点検の軽削減に加え、生産効率の向上、製品のコストダウン、腐食性の強い

- 10 薬品による洗浄に伴う装置部材の寿命延長などの効果が期待ができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、白色および黒色の Y_2O_3 溶射皮膜の外観を比較した図である。

- (1) は、従来技術による Y_2O_3 の白色溶射皮膜（白色の Y_2O_3 粉末材料を用いて
15 プラズマ溶射法によって形成された皮膜）

(2) は、本発明の技術による Y_2O_3 黒色溶射皮膜（白色の Y_2O_3 粉末材料を用いてプラズマ溶射法によって、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜を形成した後、これを電子ビーム照射によって、黒色化した Y_2O_3 皮膜）

- 20 発明を実施するための最良の形態

(1) 黒色化した Y_2O_3 溶射皮膜（ Y_2O_3 の黒色溶射皮膜）の性状と特性

本発明に特有の構成である Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜とは少なくとも外観が明らかに異なる。この黒色化した Y_2O_3 溶射皮膜を X 線回折した結果の一例によると、これまでの知見では、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜の場合、立方晶と単斜晶の 2 種類の結晶相を検出しており、一方、黒色溶射皮膜の場合、立方晶のみの結晶相を観察された。

しかしながら、本発明者らの研究によると、この結晶相の違いのみが唯一、 Y_2

O_3 の黒色化と白色化に影響したものと考えている訳ではない。ただし、少なくとも外観は、図 1（写真）示すように、この両者には明らかな差が見られるので、本発明では“黒色化した Y_2O_3 溶射皮膜”を Y_2O_3 の黒色溶射皮膜と言うことにした。

- 5 なお、発明者らが行った実験によると、 Y_2O_3 溶射皮膜の黒色化現象は、酸素分圧の低い環境で短時間で、融点以上に高温加熱（急速加熱）された場合に顕在化してくることも考えると、 Y_2O_3 を構成する酸素の一部が失われた結果であろうと推定してゐる。この意味において、この Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、化合物の形態が Y_2O_{3-x} の状態になったものとも考えられる。
- 10 黒色化した Y_2O_3 すなわち Y_2O_{3-x} の形をとる Y_2O_3 の黒色溶射皮膜というのは、大気プラズマ溶射法で形成した Y_2O_3 の白色溶射皮膜の性状を比較すると、次のような相違が認められる。
- (i) Y_2O_3 の黒色溶射皮膜（黒色化した Y_2O_{3-x} 溶射皮膜のことであり、以下の表記も同様である）の表面は非常に平滑であり、光沢性が良好で皮膜の商品価値が向
- 15 上する。
- (ii) Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、白色系の溶射皮膜に比べて汚れ（例えば、指紋、微細な黒色系の粉じんなど）が目立たないので、保守管理が容易であり、生産性の向上に寄与する。
- (iii) Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、その表面が緻密であるため、腐食性ガス成分の皮
- 20 膜内部への侵入を抑制し、基材に対する防食性を向上させる。
- (iv) Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、その表面は、皮膜を構成する各 Y_2O_{3-x} 粒子が溶融することによって粒子の相互結合力が格段に向上するため、大気プラズマ溶射や減圧プラズマ溶射によって形成される Y_2O_3 の溶射皮膜に比べて、硬さや耐摩耗性などが向上する。
- 25 (v) 上記(iii)および(iv)の現象は、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜のうち少なくとも表層から $30\mu\text{m}$ の深さに Y_2O_3 粒子が再溶融結合したり、黒色化した Y_2O_{3-x} 溶射皮膜となっている。この場合、それ以外の、いわゆる Y_2O_3 の白色溶射皮膜の部分は、

プラズマ溶射皮膜特有の多孔質な状態を維持しているものである。従って、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜(層)は環境の急激な温度変化、すなわち熱衝撃を受けても溶射皮膜が破壊されたり、剥離するようなことがない。

- (vi) 発熱体の表面に Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を形成すると、顕著な遠赤外線放射作用を発揮するので、減圧雰囲気中に配設すると、輻射型熱源皮膜として有用である。なお、この用途の場合には、皮膜厚さが薄いほど効果を発揮する。

- (vii) Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の一般的な物理化学的性質は、色調の変化(黒色への変化)を除けば、従来の Y_2O_3 の白色溶射皮膜と変わることはないで、その用途も従来通りの用途に使用することができる。例えば、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜の用途の一つに、半導体製造装置関連のプラズマエッチング処理容器内に配設される部材がある。一般に、 Y_2O_3 溶射皮膜は各種のハロゲンガスを含む雰囲気中でプラズマ処理されるような環境下において優れた耐プラズマエロージョン性を発揮することが知られているが、本発明で用いる Y_2O_3 の黒色溶射皮膜もまた、この用途に使用すれば卓越した性能を示す。

- 15 具体的には、これらの2種の溶射皮膜について、 CF_4 100 cm^3 -Ar 1000 cm^3 - O_2 10 cm^3 の混合ガス中で、プラズマ照射出力 1300Wの条件下において、20 時間照射実験を行った、その結果、これらの皮膜は、

① 白色 Y_2O_3 溶射皮膜表面のエロージョン損失深さ：6.1~7.6 μm

② 黒色 Y_2O_3 溶射皮膜表面のエロージョン損失深さ：5.8~6.5 μm

- 20 の差が生じ、本発明に係る Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の方が、耐プラズマ照射性能に優れていることがわかった。この環境では、プラズマエロージョンされた皮膜成分は、小さなパーティクルとなって、環境汚染原因の一つとなるので、汚染対策としても効果が期待できる。

- また、これら白色と黒色の Y_2O_3 溶射皮膜について、2NのNaOH水溶液
25 (40℃)に浸漬する実験を行ったところ、これらの皮膜は、とも全く浸食されず、優れた耐アルカリ性を発揮した。

本発明において、基材表面に上記 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の形成に当っては、ま

ずその基材表面に、アンダーコートを形成しておいてもよい。この場合、アンダーコート
の材料としては、Ni およびその合金、W およびその合金、Mo およびその合金、Ti
合金、Al およびその合金、Mg 合金などから選ばれるいずれか1種以上の金属、合金を用いて、厚さ 50~500 μm 程度に施工することが好ましい。この場合において、アンダーコートの溶射皮膜が 50 μm より薄いとアンダーコートとしての作用効果が弱く、一方、その厚さが 500 μm を超えると被覆効果が飽和し、積層作業による制作費の向上を招くので得策でない。

基材表面に直接もしくはアンダーコートや中間層を介してトップコートとして形成される Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、無酸素プラズマ溶射によって形成したもの
の他、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜を電子ビームやレーザービームで照射して黒色化したもの、あるいは黒色化した層を含めて、50~2000 μm 程度の厚さにするとよい。それは、その膜厚が 50 μm 未満では、黒色皮膜としての熱放射性能は得られるとしても、セラミック皮膜としての本質的特性、例えば、耐熱性、断熱性、耐食性、耐摩耗性などの特性を十分に発揮することができないからである。一方、その厚さが 2000 μm より大きな膜厚では、皮膜を構成するセラミック粒子の相互結合力が低下して、皮膜が機械的に破壊され易くなると共に、膜厚の形成に長時間を要して生産コストが上昇するので適切でない。従って、厚さは 50~2000 μm 程度とするのが好ましい。

上記 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の気孔率は、無酸素プラズマ溶射皮膜の場合、0.2~5%程度である。この気孔率は従来の大気プラズマ溶射で得られる Y_2O_3 の白色溶射皮膜の気孔率 8~15% に比べると際立って小さいものである。また、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜を電子ビーム照射やレーザービーム照射によって処理した黒色化した Y_2O_3 溶射皮膜の表面は、それぞれ Y_2O_3 の融点 (2683K) 以上に加熱されているため、照射時には局部的に完全に溶融して、無気孔状態となる。しかし、その後の冷却によって凝固した際、体積の収縮現象によって亀裂が発生して、これが新しい気孔となる。この新しい気孔の存在は、初期の皮膜の気孔率に比較して、はるかに少なく、また、皮膜の表面層近傍にとどまり、皮膜の内部へ大きく成長

しない特徴がある。しかし、一般に無気孔の皮膜では熱衝撃抵抗が低下することが経験的に知られているので、トップコートとしての Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、照射後に発生する凝固割れに起因する気孔（0.1～1%）を含めても5%程度以下にすることが好ましい。

- 5 また、本発明において、トップコートとして形成する Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の下には、前記アンダーコート（金属層）との間に、中間層を形成してもよい。その中間層としては、 Al_2O_3 単独または Al_2O_3 と Y_2O_3 との複酸化物、固溶体または混合物からなる溶射皮膜とすることができる。この中間層の厚さは50～1000 μm 程度とすることが好適であり、それは50 μm より薄い場合は中間層としての機能が十分でなく、一方、1000 μm より厚い場合は、皮膜の機械的強度が低下するので適当でない。

以上の膜厚を整理すると次のようになる。但し、この皮膜の厚みは本発明の効果を得る点において不可欠のものと言うわけではなく、好ましい例示である。

アンダーコート（金属・合金） 50～500 μm

- 15 中間層（ Al_2O_3 、 $Al_2O_3+Y_2O_3$ ） 50～1000 μm

トップコート（黒色 Y_2O_3 ） 50～2000 μm

（2） Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を被成する基材

- 本発明において、上記の Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を形成する対象、即ち基材は、Al およびその合金、ステンレス鋼のような鋼、Ti およびその合金、セラミック焼結体（例えば、酸化物、窒化物、硼化物、珪化物およびこれらの混合物）をはじめ、石英、ガラス、プラスチックなど如何なる素材も使用が可能である。また、これらの素材の上に、各種の蒸着膜やめっき膜を施したものも使用することができ、これらの素材の表面に直接またはアンダーコートや中間層を介して成膜してもよい。

- 25 （3） Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の構造

発明者らは、上記 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜構造は、次のような構成をとるものと考えている。即ち、基材を被覆する最表層に、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を形成した

もの (Y_2O_3 の黒色溶射皮膜単層)、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の基材との密着性を向上させるため、基材の表面に金属系のアンダーコートを施工した後、その上に Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を形成したもの (2層構造皮膜)、さらに、前記アンダーコートの上に、 Al_2O_3 や Al_2O_3 と Y_2O_3 との複酸化物、固溶体または混合物の皮膜からなる中間層を形成し、その上に、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を形成したもの (3層構造皮膜) などである。また必要に応じ、3層構造皮膜における Al_2O_3 と Y_2O_3 中間層において、両セラミックの配合割合をアンダーコート側ほど Al_2O_3 含有量を高くし、そして、トップコート側ほど Y_2O_3 含有量が多くなるようにセラミックス質の含有量を意識的に傾斜させた構造とすることも可能である。

10 (4) Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を形成する方法

Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、例えば、下記に示す溶射法によって形成することができる。

(a) アンダーコート (金属・合金) は、電気アーク溶射法、フレイム溶射法、高速フレイム溶射法、大気プラズマ溶射法、減圧プラズマ溶射法、爆発溶射法を

15 用いることが好ましい。

(b) トップコート (白色 Y_2O_3 、黒色 Y_2O_3) は、白色皮膜は大気プラズマ溶射法、黒色皮膜は無酸素プラズマ溶射法を用いることが好ましい。

(c) 中間層 (Al_2O_3 、 $Al_2O_3 + Y_2O_3$) は、大気プラズマ溶射法、無酸素プラズマ溶射法、爆発溶射法を用いることが好ましい。

20 (5) 白色系の Y_2O_3 溶射皮膜を黒色化させる方法

一般的な溶射用 Y_2O_3 粉末材料は、粒径 $5 \sim 80 \mu m$ の範囲に調整された白色の粉末である。この白色粉末を用いて通常の大気プラズマ溶射を行うと、形成される溶射皮膜もまた白色になる。これに対し本発明では、外観上、即ち、少なくとも皮膜表面が一定の厚みで、図1に示すような黒色化した Y_2O_3 溶射皮膜 (Y_2O_3

25 \rightarrow 溶射皮膜) を作製するため、以下に示すような方法を採用する。

(a) 実質的に空気 (酸素) を含まない雰囲気中で、白色の Y_2O_3 粉末を用いてプラズマ溶射する方法 (以下、「無酸素プラズマ溶射」と略していう)。

- この方法は、Ar や He などの不活性ガス雰囲気中で白色の Y_2O_3 溶射材料粉末を用いてプラズマ溶射することにより、黒色化した溶射皮膜とする。この方法では、溶射皮膜を構成している各 Y_2O_3 溶射粒子の表層部のみが黒色に変化し、その粒子の中心部は未だ白色の状態にあることが多い。特に、粒径の大きい Y_2O_3 溶射材料粉末において、このような現象が顕著であり、とくに粒径の小さい粒子（5 μm 未満）では、粒子の中心部まで黒色化するので、 Y_2O_3 溶射材料粉末の黒色変化は表面から発生し、処理時間（溶射時間）の経過に伴って、内部に伝播しているように考えられる。

- なお、このプラズマ溶射方法は、Ar や He のような不活性ガス雰囲気であれば、大気圧であってもよいが、好ましくは、例えば 50～600 hPa のような減圧下で溶射する方が黒色化した Y_2O_3 溶射皮膜を形成するのにより有効である。しかし、大気プラズマ溶射法であっても、溶射熱源の周囲にArや N_2 などの不活性ガスを流すことにより、空気の熱源中への混入を防げば同様の効果が期待できる。

- 白色の Y_2O_3 粉末材料を用いて、実質的に酸素を含まない低圧の不活性ガス中や酸素分圧の小さい雰囲気下でプラズマ溶射すると、このような溶射雰囲気での溶射によって、黒色の Y_2O_3 皮膜が形成される理由は、酸素分圧が小さく、 Y_2O_3 粉末がプラズマ熱源中で加熱され溶融するため、化学的活性が強くなって、 Y_2O_3 が酸素を放出して分解しやすくなること、および溶射熱源としてのプラズマジェット中では、還元性の強い電子が多量に発生し、しかも高温環境を構成して化学反応を起こし易い条件下にあるため、白色の Y_2O_3 粒子の表面では一部の酸素が放出され、 Y_2O_{3-x} のような分子式で表示されるイットリウム酸化物に変化することなどが考えられる。

- その他、発明者らは、 Y_2O_3 自体が上記のような溶射環境で酸素を放出しやすい性質をもっていることも原因の一つとして考えている。それは、例えば、白色の Al_2O_3 粉末の場合、これを不活性ガス雰囲気中でプラズマ溶射しても黒色化しない（僅かなアイボリ化が認められる程度）。従って、発明者らは、それぞれの金属元素と酸素との化学的結合力の強さによって、酸素の放出の有無とこれに伴う

外観色の変化が現われるものと考えている。

(b) 大気プラズマ溶射法で形成された Y_2O_3 の白色溶射皮膜を、減圧下の不活性ガス雰囲気中で、電子ビーム照射を行う方法。

この方法は、通常の大気プラズマ溶射して得られた Y_2O_3 の白色溶射皮膜を 10
5 ~ 0.005 Pa の Ar ガス中で電子ビームを照射し、該溶射皮膜の表層部のみを黒色
に変化させる方法である。この方法では、黒色化した Y_2O_3 の粒子の表層部が電
子ビームによって局部的に熔融状態になるため、皮膜全体にわたって平滑化する
傾向がある。また、この溶射皮膜の熔融部と黒色化部の深さは、電子ビームの照
射出力および照射回数を重ねるごとに、次第に内部層にも及んでいくので、これ
10 らを調節することによって制御できるが、実用的には $30\ \mu\text{m}$ 程度の深さがあれば、
本発明の目的に合うものができる。

なお、電子ビーム照射の条件としては、下記のような条件が推奨される。

照射雰囲気 : $10 \sim 0.005$ Pa

照射出力 : $10 \sim 30$ KeV

15 照射速度 : $1 \sim 20$ mm/s

照射回数 : $1 \sim 100$ 回 (連続または不連続)

ただし、実施例で述べるような強力な電子銃を用いた場合、必ずしも上記の条件のみに限られるものではない。

(c) 大気プラズマ溶射法で形成された Y_2O_3 の白色溶射皮膜をレーザー照射する
20 方法。

この方法は、通常の大気プラズマ溶射して得た Y_2O_3 の白色溶射皮膜に対し、
大気中もしくは真空中で、レーザービームを照射することによって、この皮膜を黒
色に変化させる方法である。この方法では、広い面積の溶射皮膜全体を黒色化さ
せるには長時間を要するが、溶射皮膜の局部のみを黒色化するには好適な方法
25 である。

なお、このレーザービームによる照射方法は、真空中、不活性ガス中、空気中の
何れでも処理可能であり、照射雰囲気の影響を受けることなく、白色の Y_2O_3 溶

- 射皮膜にレーザー照射することができる利点がある。ただし、レーザービームは白色面に対しては光の反射率が高く、処理能力が低下するので、本発明では、実質的に酸素を含まない減圧したアルゴンガス中でプラズマ溶射して得られる黒色の Y_2O_3 溶射皮膜がレーザービーム照射に好適である。白色の Y_2O_3 溶射皮膜をレーザービーム照射する場合には、微粉末の炭素粒子と Y_2O_3 溶射面に散布して、光の吸収効率を向上させることが有効である。

この処理においても、レーザービーム照射された白色の Y_2O_3 溶射皮膜面では、 Y_2O_3 粒子が溶融する一方、酸素を放出し、黒色の Y_2O_{3-x} に変化したものが得られるものと考えられる。

- 10 なお、レーザービーム照射条件としては、下記のようなものが推奨される。

レーザー出力 : 2 ~ 4 kW

ビーム面積 : 5 ~ 10 mm²

ビーム走査速度 : 5 ~ 20 mm/s

- 本発明は、例示した上記の Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の形成方法を適宜組合わせることによっても、望ましい Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を得ることができる（例えば、（a）の方法と（b）の方法の組合せ、（a）の方法と（c）の方法の組合わせなど）である。

実施例

- 20 （実施例1）

- この実施例では、電熱線を内蔵した石英ガラス製の保護管の表面に、従来技術による Y_2O_3 の白色溶射皮膜と本発明に適合する Y_2O_3 の黒色溶射皮膜（50 μm厚）を形成した後、電熱線に電流を通し、それぞれの皮膜の表面から放出される波長を調査した。その結果、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜では0.2 ~ 1 μm程度であったが、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜では0.3 ~ 5 μmとなり、赤外線放出が認められ、加熱ヒータとしての効率に差が認められた。

また、石英ガラス製のヒータに替えて、ハロゲンランプ（高輝度ランプ）の表

- 面に Y_2O_3 の黒色溶射皮膜（50 μm 厚）を施工すると、皮膜のない状態のランプの波長は0.2～3 μm の範囲であったのに対し、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を施したもので、0.3～10 μm 超となり、遠赤外線領域での利用となり、加熱ヒータとしての効率の向上が明らかとなった。なお、従来技術による Y_2O_3 の白色溶射皮膜で
- 5 は、溶射皮膜の施工がない状態と同一か、またそれ以下の波長の範囲内であった。
- （実施例2）

- この実施例では、SUS304ステンレス鋼の基材（寸法 幅 50 mm×長さ 50 mm×厚さ 3.5 mm）の片面に、アンダーコートとして 80 mass%Ni－20 mass%Cr合金の大気プラズマ溶射皮膜（厚さ 100 μm ）を形成した後、市販の白色 Y_2O_3 溶
- 10 射材料粉末を用いて、従来法に属する大気プラズマ溶射法により Y_2O_3 の白色溶射皮膜および本発明に適合する無酸素プラズマ溶射法により、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を、それぞれ 250 μm 厚さに施工した溶射皮膜試験片を、1条件につき3枚づつ作製した。

- その後、これらの試験片について、外観試験、皮膜断面の Y_2O_3 トップコート
- 15 皮膜の気孔率を光学顕微鏡および画像解析装置で計測する一方、熱衝撃試験、トップコートの密着強さ試験およびトップコート表面のミクロビッカース硬さを測定し、白色と黒色の Y_2O_3 溶射皮膜の性状を比較した。

表1は、以上の試験結果を要約したものである。なお、表の下段には皮膜の製作条件および試験方法・条件を併記した。

【表 1】

No	溶射法	成膜後の処理		皮膜の色	皮膜の気孔率 %	熱衝撃試験	密着強さ MPa	ピッカース硬さ		備考
		電子ビーム 処理	レーザービーム 処理					mHV	比較例	
1	大気	なし	なし	白	5~12	剥離せず	38~41	437~445		発 明 例
2	ブラズマ溶射	あり	なし	黒	0.1~0.5	剥離せず	40~43	520~541		
3		なし	あり	黒	0.1~0.3	剥離せず	41~43	515~535		
4	無酸素 ブラズマ溶射	なし	なし	黒	0.4~0.6	剥離せず	40~44	533~551		
5	無酸素 ブラズマ溶射	なし	なし	黒	0.5~0.8	剥離せず	41~44	522~547		

(備考) (1)試験片は1条件当たり3枚作製、試験No4のAr気圧は1012hPa、No5のAr気圧は100hPa
 (2)皮膜はアンダーコート(80Ni-20Cr)100μm、トップコートとして白色、黒色Y₂O₃ 250μm形成
 (3)皮膜の気孔率は皮膜断面について測定
 (4)皮膜の密着性はJIS H8666セラミック溶射試験方法規定の密着強さ試験法による。
 (5)熱衝撃試験: 350°C×15 min→室温(空冷) 繰返し: 10回後の外観観察

この表1に示す結果から明らかなように、本発明に適合する溶射皮膜(N o 2
 ~5)は何れも黒色を呈するとともに、皮膜の耐熱衝撃性、密着強さなどは、比

- 較例の Y_2O_3 の白色溶射皮膜（N○1）と同等の性能を有している。また、皮膜の気孔率は、本発明の皮膜の方が明らかに緻密であることが判明したが、この原因は、電子ビーム（N○2）やレーザビーム（N○3）による照射によって、皮膜表面の Y_2O_3 粒子が溶融したためと考えられる。しかし、皮膜の表面は完全に
- 5 無気孔状態とはならず、 Y_2O_3 粒子が溶融後、冷却凝固する際に微細な新しい“ひび割れ”が発生する傾向が認められた。

なお、皮膜表面のマイクロ硬さは、従来技術に係る Y_2O_3 の白色溶射皮膜に比較すると、明らかに硬度の上昇が見られ、耐プラストエロージョン性が向上していることが窺われる。

- 10 使用した電子ビーム照射装置は次のものを用いた。

電子銃の定格出力：6 kW

加速電圧：30～60 kV

ビーム電流：5～100 mA

ビーム径：400～1000 μ m

- 15 照射雰囲気：6.7 から 0.27 Pa

照射距離：300～400 mm

（実施例3）

- この実施例では、実施例2の試験片を用いて、トップコートの Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の耐摩耗性を調査した。供試した試験装置および試験条件は下記の通りである。
- 20

試験方法：JIS H8503 めっきの耐摩耗試験方法に規定されている往復運動摩耗試験方法を採用した。

試験条件：荷重 3.5N、往復速度 40回/分を10分（400回）と20分（800回）

実施、摩耗面積 30×12 mm、摩耗試験紙 CC320

- 25 評価は、試験前後における試験片の重量測定を行い、その差から摩耗量を定量して比較した。

上記試験結果を表2に示した。この表2に示す結果から明らかなよう、皮膜表

面の硬い Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の摩耗量(N o 2～5)は、比較例の Y_2O_3 の白色溶射皮膜(N o 1)の50～60%に止まっており、優れた耐摩耗性が認められた。

この結果には黒色処理による皮膜表面の平滑化も含まれている。

【表2】

No	溶射法	成膜後の処理		皮膜の色	皮膜の気孔率 %	摩耗試験による重量減少量 (mg)		備考	
		電子ビーム 処理	レーザービーム 処理			400 回後	800 回後		
1	大気 プラズマ溶射	なし	なし	白	5～12	25～28	53～70	比較例	
2		あり	なし	黒	0.1～0.5	15～17	31～35		
3		なし	あり	黒	0.1～0.3	14～18	30～33		
4	無酸素 プラズマ溶射	なし	なし	黒	0.4～0.6	12～16	35～37		発 明 例
5	無酸素 プラズマ溶射	なし	なし	黒	0.5～0.8	13～15	34～35		

(備考) (1)試験片は1条件当り3枚作製、試験No4のAr気圧は1012hPa、No5のAr気圧は100hPa
(2)皮膜はアンダーコート(80Ni-20Cr)100μm、トップコートとして白色、黒色 Y_2O_3 、250μm形成

(3)皮膜の気孔率は皮膜断面について測定

(4)皮膜の耐摩耗性試験はJIS H 8503めっきの耐摩耗性試験方法に規定の

往復運動摩耗試験方法によって実施

- 本発明にかかる製品（ Y_2O_3 の黒色溶射皮膜つき基材）は、従来の Y_2O_3 の白色溶射皮膜製品の用途に適用した場合に、熱放射性や耐損傷性に優れるほか、汚れの目立ち難い皮膜になる。具体的には、ハロゲンおよびその化合物を含む処理ガスを用いてプラズマ処理されるデポシールド、バッフルプレート、フォーカスリ
- 5 ング、インシュレータリング、シールドリング、ペローズカバー、電極などに加え、耐溶融金属性を利用した金属溶解ルツボなどの部材の表面処理技術として適用が可能である。さらに、本発明では、加熱用ヒータ管、赤外および遠赤外線放射部材などの分野において好適に用いられる。

請求の範囲

1. 基材の表面が、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜によって被覆されていることを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。
- 5 2. Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の下に、金属皮膜からなるアンダーコートが設けられていることを特徴とする請求の範囲1に記載の Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。
3. 金属皮膜からなるアンダーコートとトップコートとして形成される Y_2O_3 の黒色溶射皮膜との間に、中間層を設けてなることを特徴とする請求の範囲2記載の Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。
- 10 4. 上記アンダーコートは、Ni およびその合金、Wおよびその合金、Mo およびその合金、Ti およびその合金、Al およびその合金、Mg 合金のうちから選ばれるいずれか1種以上の金属もしくはその合金を 50~500 μm の厚さに形成した金属皮膜であることを特徴とする請求の範囲2または3に記載の Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。
- 15 5. 上記中間層は、 Al_2O_3 もしくは Al_2O_3 と Y_2O_3 との複酸化物、固溶体または混合物の皮膜にて形成されていることを特徴とする請求の範囲3に記載の Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。
6. 上記 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜の表面に、30 μm 未満の厚さで Y_2O_3 の再溶融層と黒色化した Y_2O_3 層が形成されたものであることを特徴とする請求の範囲1~3のいずれか1に記載の Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。
- 20 7. 上記 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、この溶射皮膜を構成している各 Y_2O_3 粒子の外周部もしくは粒子の内部までが黒色に変化した Y_2O_3 粒子が、膜厚 50~2000 μm 程度の厚さになるように堆積した層によって構成されていることを特徴とする請求の範囲1~3のいずれか1に記載の Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材。
- 25 8. 基材の表面に、直接または該基材の表面に施されたアンダーコートの上に、白色の Y_2O_3 粉末材料を、実質的に酸素を含まない不活性ガス雰囲気中でプラズマ溶射することにより、 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜を形成することを特徴とする Y_2O_3

溶射皮膜被覆部材の製造方法。

9. 基材の表面に、まず、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜を形成し、その後、レーザビーム照射することによって、前記 Y_2O_3 の白色溶射皮膜の表面に黒色化した Y_2O_3 層を形成することを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

- 5 10. 基材の表面に、直接または該基材の表面に施されたアンダーコートの上にまず、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜を形成し、その後、減圧下または減圧下の不活性ガス雰囲気中で電子ビーム照射することによって、前記 Y_2O_3 の白色溶射皮膜の表面に黒色化した Y_2O_3 層を形成することを特徴とする Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

- 10 11. Y_2O_3 の黒色溶射皮膜の下に、金属皮膜からなるアンダーコートが設けられていることを特徴とする請求の範囲8、9または10に記載の Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

12. 金属皮膜からなるアンダーコートとトップコートとして形成される Y_2O_3 の黒色溶射皮膜との間に、中間層を設けてなることを特徴とする請求の範囲8、

- 15 9または10に記載の Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

13. 前記不活性ガス雰囲気は、50～600 hPaの減圧雰囲気であることを特徴とする請求の範囲8に記載の Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

14. 前記不活性ガス雰囲気は、大気プラズマ溶射の熱源の周囲をAr、 N_2 などのガスによって空気が熱源中へ混入しない環境を含むことを特徴とする請求の範囲

- 20 8に記載の Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

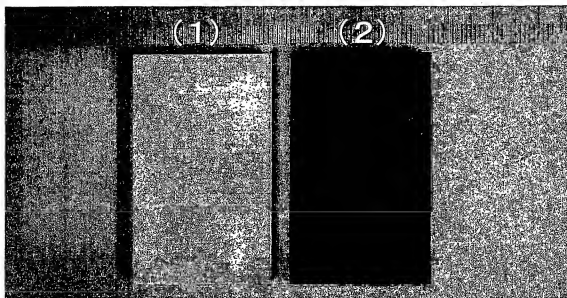
15. 上記中間層は、 Al_2O_3 もしくは Al_2O_3 と Y_2O_3 との複酸化物、固溶体または混合物の皮膜にて形成されていることを特徴とする請求の範囲12に記載の Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

- 25 16. 上記 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、 Y_2O_3 の白色溶射皮膜の表面に、30 μm 未満の厚さで Y_2O_3 再溶融層と黒色化した Y_2O_3 層が形成されたものであることを特徴とする請求の範囲8、9または10に記載の Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

17. 上記 Y_2O_3 の黒色溶射皮膜は、この溶射皮膜を構成している各 Y_2O_3 粒子の

外周部もしくは粒子の内部までが黒色変化した Y_2O_3 が、膜厚 50~2000 μm 程度の厚さになるように堆積した層によって構成されていることを特徴とする請求の範囲 8、9 または 10 に記載の Y_2O_3 溶射皮膜被覆部材の製造方法。

Fig. 1



- (1)従来技術による白色Y₂O₃溶射皮膜
(2)本発明の技術による黒色Y₂O₃溶射皮膜

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C4/10(2006.01), C23C4/18(2006.01), B32B9/00(2006.01), C03C17/245
(2006.01), C03C17/36(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C4/10(2006.01), C23C4/18(2006.01), B32B9/00(2006.01), C03C17/245
(2006.01), C03C17/36(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-164354 A (Tocalo Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), Claims; column 4, lines 1 to 7; column 7, lines 2, 3	1-5, 7, 8, 11-15, 17
A	& WO 2001/042526 A1 & EP 1156130 A1 & KR 2002003367 A & US 2002/177001 A1 & TW 486758 A	6, 9, 10, 16
A	JP 2004-149915 A (The Kansai Electric Power Co., Inc.), 27 May, 2004 (27.05.04), Claims (Family: none)	6, 9, 10, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

*Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 October, 2005 (25.10.05)Date of mailing of the international search report
01 November, 2005 (01.11.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014356

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2005-256098 A (Tocalo Co., Ltd.), 22 September, 2005 (22.09.05), Claims (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **C23C4/10** (2006.01), **C23C4/18** (2006.01), **B32B9/00** (2006.01), **C03C17/245** (2006.01), **C03C17/36** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **C23C4/10** (2006.01), **C23C4/18** (2006.01), **B32B9/00** (2006.01), **C03C17/245** (2006.01), **C03C17/36** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-164354 A (トーカロ株式会社) 2001. 6. 19, 特許請求の範囲, 第4欄第1-7行, 第7欄第2, 3行 & WO2001/042526 A1 & EP 115613	1-5, 7, 8, 11-15, 17
A	0 A1 & KR 2002003367 A & US 2002/177001 A1 & TW 486758 A	6, 9, 10, 16
A	JP 2004-149915 A (関西電力株式会社) 2004. 5. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6, 9, 10, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 10. 2005

国際調査報告の発送日

01. 11. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 要

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

3134

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP 2005-256098 A (トーカロ株式会社) 2005. 9. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17